

⑬ 公開特許公報(A)

昭63-12466

⑨ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑨ 公開 昭和63年(1988)1月19日

B 65 D 65/46

6929-3E

C 11 D 10/02

7144-4H

//C 11 D 17/00

7144-4H

10/02

1:28

3:12)

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 水溶性フィルム入りペースト洗剤

⑮ 特 願 昭61-151030

⑯ 出 願 昭61(1986)6月27日

⑰ 発 明 者 吉 村 義 和 千葉県千葉市高洲2-4-8-301

⑱ 発 明 者 天 野 伊 佐 夫 東京都江東区亀戸8-13-12

⑲ 発 明 者 梅 原 謙 二 四街道市旭ヶ丘1-3-15

⑳ 出 願 人 ライオン株式会社 東京都墨田区本所1丁目3番7号

㉑ 代 理 人 弁理士 臼村 文男 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

水溶性フィルム入りペースト洗剤

2. 特許請求の範囲

1. (A) 炭素鎖長8~22の飽和脂肪酸低級アル

キルエステルのスルホン酸塩および

(B) 炭素鎖長18~22の不飽和脂肪酸低級ア

ルキルエステルのスルホン酸塩

を重量比で(A)/(B)=5/1~2/3の割合、(A)+

(B)=15~50重量%の量で含有し粘度が100~

10,000ポイズ(25℃)のペースト状混合物と、

アルカリビルダーとを接触させることなく水

溶性フィルムで被包したことを特徴とする水

溶性フィルム入りペースト洗剤。

3. 発明の詳細な説明

技術分野

本発明は、洗浄活性剤成分として脂肪酸のスルホン化物を含有する洗浄性能に優れ、かつ、溶解性および保存安定性の良好な水溶性フィルム入りペースト洗剤に関する。

従来技術

飽和脂肪酸エステルのスルホン酸塩はα-スルホ脂肪酸エステル塩とも呼ばれ、洗浄力、特に耐硬水性に優れた界面活性剤であり、近年無リン洗剤用として注目されている。

しかしながら、この飽和脂肪酸エステルのスルホン酸塩は熱安定性が極めて低く、従来の噴霧乾燥法では乾燥中にエステル結合が切断されて、水に懸濁でかつ界面活性能の小さいα-スルホ脂肪酸塩に変化するという欠点を有している。

そのため、本発明者らは、加熱工程の少ない方法として洗剤成分を混合し、次いで水不溶性微粉末でコーティングする方法を用いて、高嵩密度粒状洗剤を開発する研究を行ってきた。このように高嵩密度にすることで輸送コストや保管、陳列スペースを削減することができ、また、一般家庭においても、置場所のスペースが小さくなり、かつ、洗剤の計量しやすいなどの利点を有するものになる。しかし一方、洗浄

剤活性成分として、単純に脂肪酸のスルホン化物を配合した高濃度粒状洗剤では、溶解性および保存時の安定性が劣化するという欠点を生じる。

発明の目的

本発明の目的は、洗浄剤活性成分として脂肪酸のスルホン化物を含有し、かつ洗浄性能が優れる上に溶解性および保存安定性の良好な水不溶性フィルム入りペースト洗剤を提供することにある。

発明の構成

本発明の水溶性フィルム入りペースト洗剤は、以下の(A)および(B)成分を重量比で(A)/(B)=5/1~2/3の割合、(A)+(B)=15~50重量%の量で含有し粘度が100~10,000ポイズ(25℃)のペースト状混合物と、アルカリビルダーとを非接触状態で水溶性フィルムで被包したことを特徴とする。

(A):炭素鎖長8~22の飽和脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩。

(B):炭素鎖長18~22の不飽和脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩。

以下、本発明についてさらに詳細に明する。

ペースト状混合物の(A)成分として用いられる飽和脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩、すなわちα-スルホ飽和脂肪酸エステル塩は、炭素鎖長8~22の飽和脂肪酸と炭素数1ないし4のアルコールとから誘導された脂肪酸エステルを通常の連続薄膜型スルホン化装置、槽型スルホン化装置などでスルホン化したのち中和するか、あるいは前記の飽和脂肪酸を同様にしてスルホン化したのち炭素数1~4のアルコールでエステル化し、次いで中和することによって製造される。この場合原料として使用される飽和脂肪酸またはそのエステルとしては、例えば牛脂、ヤシ油、パーム油、パーム核油などの天然油脂を硬化して得られた所定炭素数の飽和脂肪酸または、そのエステル、あるいはアルコールやオレフィンから誘導される所定炭素数の合成飽和脂肪酸またはそのエステルが挙げ

- 3 -

られる。これらの中で、特に炭素鎖長12~18の飽和脂肪酸より得られたα-スルホ飽和脂肪酸メチルエステルナトリウム塩が好適である。

ペースト状混合物の(B)成分としては、炭素鎖長18~22の不飽和脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩が用いられ、代表的な不飽和脂肪酸としては、オレイン酸が挙げられる。

不飽和脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩は、不飽和脂肪酸を出発原料とし、前記の飽和脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩の場合と同様な方法により得ることができる。また、スルホン化前に飽和脂肪酸低級アルキルエステルおよび不飽和脂肪酸低級アルキルエステルを混合し、これをスルホン化して(A)成分と(B)成分の混合物を得ることもできる。この(B)成分の代表的なものとしては、以下のものが挙げられる。

(以下余白)

- 4 -

- (1) 一般式(I)で示されるアルケニルモノスルホン酸塩



(式中のR, n, AおよびMは次の通りである。)

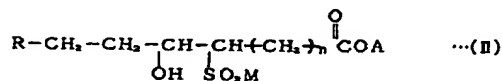
R: アルキル基またはアルケニル基、

n: 炭素鎖長が18~22になるような整数、

A: アルキル基またはカチオン、

M: カチオン)

- (2) 一般式(II)で示されるヒドロキシアルキルモノスルホン酸塩



(式中のR, n, AおよびMは前記と同じ意味を持つ)

- (3) 一般式(III)で示されるアルケニルジスルホン酸塩



- 5 -

- 6 -

(式中のR, n, AおよびMは前記と同じ意味を持つ)

本発明のフィルム入りペースト状洗剤においてペースト状混合物なかの前記(A)成分と(B)成分との合計含有量が15~50重量%の範囲にあることが必要である。この量が15重量%未満では洗浄力が不十分であり、一方50重量%を超えると保存安定性が劣り問題となる。好ましい範囲は、15~35重量%である。また、(A)成分と(B)成分との重量比は(A)/(B)=5/1~2/3の範囲にあることが必要である。(B)成分に対する(A)成分の量がこの範囲より多い場合には溶解性が悪く、一方該範囲より少ない場合には洗浄力が低下して不適当である。特に好ましい範囲は3/1~1/1である。

このように(B)成分を配合することで溶解性が良好となる原因については必ずしも明らかでないが、(B)成分自体極めて溶解性が良好であり、類似構造を有する(A)成分と相互作用して、(A)成分の溶解性を向上させるものと考えられ

る。

また、(A)および(B)の活性剤成分とアルカリビルダーとを混合した場合、洗浄力の優れる飽和脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩が加水分解し、水に難溶で、かつ界面活性剤の小さい飽和脂肪酸スルホン化物のジ塩に変化するため、活性剤成分とアルカリビルダーを別々に水性フィルムにバックすることが必須である。(A)および(B)成分は必要により他の任意成分とともに成分をニーダなどに供給して、均一なペースト状混合物を調整することができる。この混合物は、水分量などを調整することにより、25℃において粘度が100~10,000の範囲のペースト状物とされる。粘度がこの範囲を逸脱すると、水性フィルムへの充填など取扱いが困難となる。

アルカリビルダーとしては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、珪酸ナトリウム、ホウ酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなどが用いられる。アルカリビルダーは、全洗剤成分中10~50重量

- 7 -

%を占めるように用いることが望ましく、上記(A)および(B)成分と接触しないように別途被包される。

第1図は、本発明の水性フィルム入りペースト状洗剤の構成例を示す平面図、第2図はその線A-Aに沿った断面図である。パック11は、水性フィルム13から形成され、その周囲がヒートシールなどにより封止されており、また、中央に仕切り部15が同様に形成されて2つの閉じられた部分、即ち第1室および第2室が構成されている。この一方には、前記(A)および(B)を含むペースト状混合物21が収納されており、他の一方にはアルカリビルダー23が収納されている。

水性フィルムの材質としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、ポリエチレンオキサライド、ゼラチンなどが挙げられ、この中で部分的にケン化されたポリビニルアルコール(PVA)が最も好ましい。この水性フィルムの厚みは20~40μm、

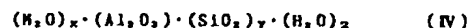
- 8 -

分子量は10,000~200,000のものが好適である。

部分ケン化PVAフィルムは、表面が平滑なものも使用できるが、表面が凹凸となるようにエンボス処理されたものが好適であり、特に第1の部位とさらに圧縮した第2の部位とから成り、第2の部位の面積が全体50%以下、好ましくは20~40%となるものが好適な水性フィルムである。

第1室および第2室には、上記の必須成分に加えて、必要に応じてビルダー、界面活性剤などの他の任意成分を配合することができる。

ビルダーとしては、一般式(IV)



(式中のMはNaまたはK、xは0.7~1.5、yは0.8~6、zは0または整数である。)

で表わされる平均粒径5μm以下のイオン交換能力を有するゼオライトが好適である。このようなゼオライトは、そのイオン交換能により洗液中の硬度成分であるカルシウムイオンやマグネシウムイオンを捕捉し、洗浄力向上に寄与す

る。

さらに、水溶性ビルダーとして、トリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウムなどのリン酸塩、ニトリロトリ酢酸三ナトリウム (NTA)、クエン酸三ナトリウム、エチレンジアミンテトラ酢酸ナトリウムなどの有機キレートビルダー、ポリアセタールカルボキシレート、アクリル酸(ヒドロキシアクリル酸)重合体、アクリル酸-メタクリル酸共重合体、無水マレイン酸-オレイン酸共重合体などの高分子ビルダー、などを使用することが好ましい。これらのビルダーはカルシウムイオンやマグネシウムイオンの捕捉能力などを有している。

さらに、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、アルコールサルフェート、アルコールエトキシサルフェートなどアニオン界面活性剤、アルコールエトキシレート、アルキルフェノールエトキシレートなどのノニオン界面活性剤、ポリエチレングリコール(PEG)、カルボキシメチルセルロース(CMC)な

どの再汚染防止剤、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸ナトリウムなどの還元剤、アルカリプロテアーゼ、アミラーゼ、セルラーゼ、リパーゼなどの酵素、さらに蛍光増白剤、芒硝、料などを配合することもある。

発明の効果

本発明によれば、洗浄剤活性成分として飽和脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩を用い、これに不飽和脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩を組合せてペースト状混合物とし、このペースト状混合物とアルカリビルダーとが接触しないように両者を水溶性フィルムで被包することにより、洗浄性能に優れ、しかも良好な溶解性と保存安定性を備えたフィルム入り洗剤が実現できる。

以下、実施例により本発明の効果をより具体的に説明する。実施例で用いた評価方法は次の通りである。

洗浄力

(1) 人工汚垢の調製

結晶性鉱物であるカオリナイト、パーミキュライトなどを主成分とする粘土を200℃で30時間乾燥し、平均粒径1 μ mまで粉砕して使用した。

950ccの水にゼラチン3.5gを約40℃で溶解し、ついで0.25gのカーボンブラックを添加し、激しく攪拌して分散させたのち、無機汚垢15gと有機汚垢31.5gを加えて乳化、分散させた。この汚垢液中に10cm \times 20cmの所定の清浄布(日本油化学協会指定綿布60番)を浸漬したのち、ゴム製2本ロールで水を絞り、汚垢の付着量を均一化した。この汚垢布を105℃で30分間乾燥したのち、汚垢布の両面を左右25回づつラビングした。これを5cm \times 5cmに裁断して反射率が42 \pm 2%の範囲のものを汚垢布に供した。こうして得られた汚垢布の汚垢組成は第1表の通りである。

(以下余白)

第1表

汚 垢 成 分		組成(wt%)
有 機 汚 垢	オレイン酸	28.3
	トリオレイン	15.6
	コレステロールオレイト	12.2
	流動パラフィン	2.5
	スクワレン	2.5
	コレステロール	1.6
	ゼラチン	7.0
	油性汚垢合計	69.7
無機汚垢		28.8
カーボンブラック(日本油化学協会指定)		0.5

(11) 洗浄試験

洗浄装置は2相式洗濯機(日立製作所「青空」CPS-520型)を用いた。

被洗物は着用した肌シャツに前記人工汚垢布10枚をぬいつけ合計1kgとする。

洗濯機に25℃の水連水30 ℓ を入れ、次いで水溶性フィルム入りペースト洗剤1パックおよび被洗物を入れ、10分間洗浄する。洗濯後1分間脱水し、次いで3分間濯ぎを行い、さらに脱水1分間後、3分間すすぎを行ったのち汚垢布の反射率を測定し、下記の式により

洗淨力を算出する。

洗淨力評価法

$$\text{洗淨力}(\%) = \frac{(\text{汚損布のK/S} - \text{洗淨布のK/S})}{(\text{汚損布のK/S} - \text{未洗淨布のK/S})} \times 100$$

$$K/S = \left(1 - \frac{R}{100}\right)^2 \div \frac{2R}{100} \dots [\text{Kubelka Munkの式}]$$

RはCarl Zeiss社 ELREPHO反射率計によって測定される反射率(%)である。

なお、洗淨力の評価は供試人工汚損布10枚の平均値で行った。

溶解性

ビーカーに25℃の水4ℓを入れ、この中に電導度測定用セルを挿入する。ついで、水中に表-2に示した組成の水溶性フィルム入りペースト洗剤1パックを添加し、定速スターラーを用い250rpmの速度で攪拌して、添加したパック洗剤の90%が溶解する時間を測定して、T₉₀(秒)とした。ここで、電導度計としてはHORIBA CONDUCTIVE METER DS-8F型を用いた。

(3) 安定性

表-2に示した各組成の水溶性フィルム入り

ペースト洗剤を、35℃、85%RHの条件下で1ヶ月間放置したのち、次のように加水分解増加率を測定して、安定性を評価した。

全界面活性剤量をメチレンブルー逆滴定法によって求め、予め設定した界面活性剤の配合比率からスルホ脂肪酸エステル塩とスルホ脂肪酸ジ塩との合計量M_aを求め、同様に放置後の合計量M_bを求める。

次に、洗剤組成物をPH11、50℃の80%エタノール溶液で処理し、スルホ脂肪酸ジ塩を不溶分として分離する。このジ塩を50%エタノール溶液に溶解し、メチレンブルー逆滴定法によりジ塩の量S_aを求め、同様に放置後の量S_bを求め、次式により、加水分解率Dを求める。

$$D = \left(\frac{S_b}{M_b} - \frac{S_a}{M_a} \right) \times 100$$

実施例

水溶性フィルムとして、平滑な表面を有する厚さ25μmの部分ケン化ポリビニルアルコールフィルムを用い、ヒートシーラーによって第1図に示した両側部および底部をヒートシールし、

- 15 -

さらに中央部を仕切った。このうちの第1室17に下記表-2のパックA(活性剤成分パック)の組成物(14g)をいれ、一方、第2室19に下記表-2のパックB(アルカリ成分パック)の組成物(11g)を入れたのち、上部をヒートシーラーにより密封した。第1の袋部の大きさは35×70mm、第2の袋部の大きさは25×70mmであった。なお、上記の各組成物量は、1回の洗濯に必要な洗剤量に相当する。

このようにして得られた水溶性フィルム入り洗剤の性能を評価して表-2に示した。

なお、活性剤成分パックの組成物(ペースト状混合物)およびアルカリ成分パックの組成物は、別々に所定量づつニーダ(栗本鉄工機製ERCニーダ#2型)で混練し、ペースト状混合物についてはBEE社832型コンプレート粘度計を用い温度25℃、ずり速度6.25sec⁻¹の条件で粘度を測定し、その効果も表-2に示した。

(以下空白)

- 16 -

表-2

組	例	実 施 例										比 較 例									
		1		2		3		4		5		6		7		8		9		10	
		A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
組	試料品																				
	パック																				
成	(A)硬化牛脂脂肪酸メチルエステル スルホン酸ナトリウム塩	15	-	15	-	20	-	15	-	15	-	15	-	15	-	30	-	10	-	15	-
	(B)オレイン酸メチルエステルスルホン酸 ナトリウム塩	15	-	10	-	10	-	5	-	5	-	5	-	5	-	5	-	30	-	15	-
重	醇 素	-	1	-	1	-	1	-	1	-	1	-	1	-	1	-	1	-	1	-	1
	牛脂脂肪酸ナトリウム	-	-	-	-	-	-	5	-	5	-	5	-	5	-	-	-	-	-	-	-
量	ノニオン界面活性剤	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ゼオライト	10	15	10	15	10	15	10	15	10	15	10	15	10	15	10	15	10	15	10	15
分	ケイ酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1/2.2$)	-	15	-	15	-	15	-	15	-	30	-	-	-	15	-	15	-	15	-	15
	炭酸ナトリウム	-	15	-	15	-	15	-	15	-	-	-	30	-	15	-	15	-	15	-	15
水	分	15	-	15	-	15	-	15	-	15	-	15	-	15	-	15	-	15	-	15	-
マ																					
ン																					
ス																					
質	粘 度 (ポ イ ス)	1000	-	1500	-	1800	-	2000	-	2000	-	2000	-	2000	-	4500	-	700	-	1000	-
	(A) / (B) (重 量 比)	1/1	3/2	2/1	3/1	3/1	3/1	3/1	3/1	3/1	3/1	3/1	3/1	3/1	3/1	6/1	1/3	1/3	1/1	1/1	1/1
評	(A) + (B) (重 量 %)	30	25	30	30	30	30	20	20	20	20	20	20	20	20	35	40	40	30	30	30
	洗 浄 力 (%)	80	80	83	83	81	81	81	81	81	81	81	81	82	82	86	65	65	80	80	80
価	相 容 性 T ₉₀ (秒)	70	75	80	80	85	85	85	85	83	83	87	87	80	80	180	65	65	70	70	70
	安定性：加水分解増加率 (%)	10	10	5	5	8	8	8	8	9	9	7	7	5	5	5	15	15	85	85	85

※1) C_{18-20} , 1級アルコールのエチレンオキシド平均8モル付加物。

4. 図面の簡単な説明

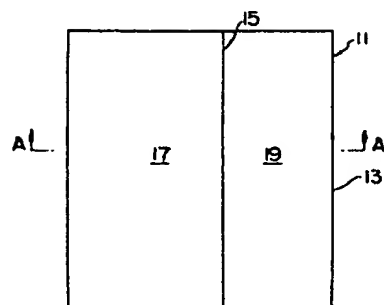
第1図は、本発明の水溶性フィルム入りペースト洗剤の構成例を示す平面図、第2図はその線A-Aに沿った断面図である。

- 11…バック 13…水溶性フィルム
15…仕切り部 17…第1室
19…第2室

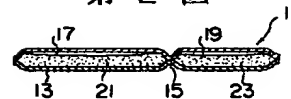
特許出願人 ライオン株式会社
代理人弁理士 白村 文男



第1図



第2図



- 19 -

手続補正書

昭和61年 7月29日

6. 補正の内容

- (1) 明細書第3頁8～9行に「水不溶性」とあるのを、「水溶性」に補正する。

以上

特許庁長官 黒田 明雄 殿

1. 事件の表示

昭和61年特許願第151030号

2. 発明の名称

水溶性フィルム入りペースト洗剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
東京都墨田区本所1丁目3番7号
(676)ライオン株式会社
代表者 小林 敦

4. 代理人

東京都千代田区神田小川町1-11
平岡ビル
(8654)弁理士 白村 文男(外1名)
電話 東京 (293) 2715

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄



- 1 -

- 509 -

- 2 -

手続補正書

昭和61年8月15日

特許庁長官 黒田 明 雄 殿

1. 事件の表示

昭和61年特許願第151030号

2. 発明の名称

水溶性フィルム入りペースト洗剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京都墨田区本所1丁目3番7号

(676) ライオン株式会社

代表者 小 林 敦

4. 代 理 人

東京都千代田区神田小川町1-11

平岡

(8654) 弁理士 白村 文男 (外1名)

電話 東京 (293) 2715

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

- (1) 明細書の第7頁2行に「本発明発明」とあるのを、『本発明』に補正する。
- (2) 同頁3行に「混合 なかの」とあるのを、『混合物中の』に補正する。
- (3) 同頁5行に「あることがが」とあるのを、『あることが』に補正する。

以 上

万 事 順 調

特許庁
81.8.16
出願第151030号
黒田